



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF CONSUMER AND PHYSICAL CHEMISTRY

**HODNOCENÍ KVALITY NEZPRACOVANÝCH OCELÍ  
NA VZNIK KOROZE**

QUALITY EVALUATION OF UNPROCESSED STEELS FOR CORROSION

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

Michaela Holubářová

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.

BRNO 2019

## Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1356/2018  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Student: **Michaela Holubářová**  
Studijní program: Chemie a chemické technologie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.**  
Akademický rok: 2018/19

### Název bakalářské práce:

Hodnocení kvality nezpracovaných ocelí na vznik koroze

### Zadání bakalářské práce:

Cílem bakalářské práce jsou elektrochemické charakterizace dodaných ocelových materiálů pomocí přístroje SmartCET a následně porovnání výsledků s pozorováním pomocí světelné mikroskopie.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 24. 5. 2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

---

Michaela Holubářová  
student(ka)

---

Ing. Leoš Doskočil, Ph.D.  
vedoucí práce

---

Prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
ředitel ústavu

---

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

V Brně dne 31. 1. 2019

## **ABSTRAKT**

Tato bakalářská práce je založena na hodnocení kvality nezpracovaných ocelí na vznik koroze. Vizuální kontrola kvality oceli mikroskopem není dostačující, jelikož tento způsob hodnocení odolnosti postrádá kvantifikované hodnoty. Současné přístroje jsou již schopny poskytnout konkrétní hodnoty týkající se koroze, a proto byl přístroj SmartCET použit k elektrochemickým charakterizacím dodaných ocelových materiálů. Teoretická část zahrnuje obecný popis a základní dělení oceli a koroze. Dále obsahuje shrnutí termodynamických a kinetických korozních aspektů a metod hodnocení odolnosti kovů. Experimentální část se zabývá měřením a vyhodnocením elektrochemických charakteristik (celkové korozní rychlosti, pitting faktoru a B hodnoty) v čase v porovnání s vizuální kontrolou.

## **ABSTRACT**

This bachelor thesis is based on quality evaluation of unprocessed steels for corrosion. Visual control of the steel quality by a microscope is not sufficient, as this method of resistance assessment lacks quantified values. Current instruments are already able to provide specific corrosion values and therefore the SmartCET has been used to electrochemically characterize the supplied steel materials. The theoretical part includes general description and basic division of steel and corrosion. It also contains a summary of thermodynamic and kinetic corrosion aspects and methods of metal resistance evaluation. The experimental part deals with the measurements and evaluation of electrochemical characteristics (general corrosion rate, pitting factor and B value) over time compared to visual control.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrochemická koroze, ocel DC04, SmartCET, celková rychlost koroze, pitting faktor, B hodnota.

## **KEYWORDS**

Electrochemical corrosion, steel DC04, SmartCET, general corrosion rate, pitting factor, B value.

HOLUBÁŘOVÁ, Michaela. *Hodnocení kvality nezpracovaných ocelí na vznik koroze* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116010>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Leoš Doskočil.

## ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucím své bakalářské práce panu Ing. Leoši Doskočilovi, Ph.D. a Ing. Jakubu Tkaczovi, Ph.D. za ochotu, odborné rady a především čas, který mi věnovali. Další poděkování patří společnosti SCHOTT v Lanškrouně, za umožnění měřit tuto bakalářskou práci a především panu Jiřímu Zápalkovi, který se mnou celé měření konzultoval.

## OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Teoretická část.....	8
2.1	Ocel.....	8
2.1.1	Konstrukční oceli .....	8
2.1.2	Neušlechtilé oceli .....	8
2.1.3	Nelegované oceli .....	8
2.1.4	Legované oceli .....	8
2.2	Koroze .....	9
2.2.1	Typy koroze dle mechanismu .....	9
2.2.2	Typy koroze dle druhu korozního napadení.....	10
2.3	Termodynamický aspekt koroze.....	11
2.3.1	Změna Gibbsovy energie .....	12
2.3.2	Nernstova rovnice .....	12
2.3.3	Elektroodový potenciál .....	13
2.3.4	Standardní elektroodový potenciál.....	14
2.4	Kinetický aspekt koroze .....	14
2.5	Metody hodnocení korozní odolnosti kovů .....	16
2.5.1	Expoziční metody.....	16
2.5.2	Elektrochemické metody .....	17
2.6	SmartCET .....	18
2.6.1	Celková rychlost koroze.....	18
2.6.2	Pitting faktor.....	18
2.6.3	B hodnota .....	19
3	Cíle .....	20
4	Experimentální část .....	21
4.1	Materiál a jeho příprava.....	21
4.1.1	Podkladový materiál.....	21
4.1.2	Příprava vzorků .....	21
4.2	Charakterizace materiálu pomocí SmartCET .....	22
4.3	Světelná mikroskopie .....	25

5	Výsledky a diskuze.....	26
5.1	Světelná mikroskopie .....	26
5.2	Charakterizace materiálu pomocí SmartCET .....	28
5.2.1	Vyhodnocení celkové rychlosti koroze, pitting faktoru a B hodnoty .....	31
6	Závěr.....	35
7	Seznam použitých zdrojů .....	36
8	Seznam zkratek .....	38

# 1 ÚVOD

Společnost SCHOTT se specializuje na výrobu technického skla, které zahrnuje specifické výrobky v oblasti farmacie, elektronického a vesmírného průmyslu.

Pobočka společnosti SCHOTT v Lanškrouně se zabývá výrobou komponentů do automobilového průmyslu, pro který jsou vyráběny tzv. sklo-kovové průchodky. Tyto průchodky slouží jako tlakové senzory (součást spouštěčů airbagů) a také tvoří bezpečnostní přechodky v jaderném průmyslu, nebo při transportu CNG. Dále se společnost zabývá drobnými povrchovými úpravami materiálu, jako je moření a zlcení.

Aby výrobky měly co nejdelší životnost, je třeba používat materiál s co největší odolností vůči korozi. Z tohoto důvodu je potřeba provádět jeho kontrolu, aby mohl být případně špatný materiál vyřazen z provozu. Nalezení defektního materiálu na začátku výroby by bylo pro každou společnost finančně méně náročné, než řešit problémy již defektních finálních výrobků. Proto vznikla ve společnosti SCHOTT nabídka zabývat se korozní odolností materiálu a mnou byla pojata jako téma bakalářská práce.

Surový materiál je kontrolován ve společnosti SCHOTT pouze vizuálně mikroskopem bez jakékoliv další analýzy. Tento způsob vyhodnocení odolnosti materiálů vůči korozi je značně subjektivní a postrádá kvantifikované hodnoty.

Z tohoto důvodu byl do společnosti pořízen přístroj SmartCET od firmy Honeywell. Tento přístroj je schopen poskytnout konkrétní hodnoty elektrochemických charakterizací vodivých materiálů bez dalších přepočtů.

Nově pořízený přístroj byl v rámci bakalářské práce odzkoušen a získané výsledky porovnány s vizuální světelnou mikroskopií.

## **2 TEORETICKÁ ČÁST**

### **2.1 Ocel**

Ocel je slitina železa, uhlíku a dalších prvků, která je za vysokých teplot tvárná. Největší podíl tvoří železo a obsah uhlíku nepřesahuje 2,1 hm. %. (při vyšším množství uhlíku se jedná o litinu). Oceli představují 90 % slitin železa [1].

Vlastnosti oceli závisí na chemickém složení, tepelném zpracování a způsobu tváření (zpracování do požadovaných tvarů). Zvyšováním obsahu uhlíku, který nejvíce ovlivňuje vlastnosti, se zvyšuje tvrdost a pevnost [1].

#### **2.1.1 Konstrukční oceli**

Pro průmysl jsou tyto oceli přijatelné vzhledem k poměru dobrých vlastností (pevnost, houževnatost, tažnost) a nízké ceny. Běžnými legujícími prvky jsou uhlík (do 0,6 hm. %), mangan (do 2 hm. %) a křemík (do 2 hm. %). Konstrukční ocele se tepelně nezpracovávají. Z těchto ocelí se vyrábějí kolejnice, zábradlí, sloupy, ropovody atd. Negativní vlastností je nízká odolnost vůči korozi, což se ovšem vynahrazuje pozinkováním [2].

#### **2.1.2 Neušlechtilé oceli**

Neušlechtilé oceli jsou uhlíkové konstrukční oceli se zaručenou čistotou, zaručeným obsahem fosforu a síry, zaručenou minimální pevností v tahu, mezí kluzu a tažností. Mají velkou škálu využití (čepy, hřídele, menší ozubená kola aj.), jsou levné a dají se snadno nahradit [3].

#### **2.1.3 Nelegované oceli**

Nelegované oceli jsou slitiny železa a uhlíku, které nepřekračují dané mezní obsahy prvků, viz Tabulka 1 [1]. Používají se na málo namáhané nástroje - např. nože, plechy [3].

Pro nelegovanou ocel DC04, se kterou bylo prováděno měření, byly dodány dodavatelem tyto informace: využívá se pro tváření za studena, je vhodná k žárovému pokovování nebo pokovováním ponorem, elektrolytickému pokovování a nanášení organických a jiných povlaků.

#### **2.1.4 Legované oceli**

Legované oceli překračují mezní obsahy prvků, viz Tabulka 1. Toto legování se provádí pro zvýšení mechanických vlastností jako je tvrdost, mez kluzu a pevnost. Na strukturu ocele jsou závislé mechanické a fyzikální vlastnosti [1]. Např. ocel, s obsahem chromu nad 11,5 hm. %, se vyznačuje jako korozivzdorná. Molybden v přítomnosti chloridů nebo samotný nikl, zvyšují korozní odolnost. Přídavek niobu v oceli zvyšuje odolnosti proti mezikrystalické korozi [2].

##### **2.1.4.1 Dělení oceli dle obsahu legujících prvků**

Nízko-legované (<5 % legujících prvků) [1]: základní legující prvky – chrom, vanad, molybden; výroba vrtáků, fréz [3]



Středně-legované (5-10 % legujících prvků) [1]; pro výrobu vysoce namáhaných strojních dílů např. v automobilovém nebo leteckém průmyslu [3]

Vysoko-legované (>10 % legujících prvků) [1]: základní legující prvky – chrom, vanad, molybden; výroba silně namáhaných řezných nástrojů – protahovací trny [3]

*Tabulka 1: Mezní obsahy prvků [1]*

<b>Prvek</b>	<b>Mezní obsah [hm. %]</b>	<b>Prvek</b>	<b>Mezní obsah [hm. %]</b>
Al	0,10	Ni	0,03
Co	0,10	Pb	0,40
Cr	0,30	Si	0,50
Cu	0,40	Ti	0,05
Mn	1,65	V	0,10
Mo	0,08	W	0,10
Nb	0,06	Zr	0,05

## **2.2 Koroze**

Koroze je destruktivní proces, který postihuje kovové i nekovové materiály. Při korozi dochází působením okolního prostředí ke znehodnocování materiálu. Průběh je závislý na charakteru prostředí [4].

Téměř všechny kovy a slitiny samovolně přechází do oxidované formy, která je pro ně typická v přírodě (na oxidy, hydroxidy, uhličitany) a při které jsou nejstabilnější vůči prostředí. Jedná se tedy o samovolný proces nabytí přirozeného, termodynamicky stabilního stavu. Výrobu kovů lze tedy chápat jako porušování této termodynamické stability původních látek (nerostů). Korozi kovy ztrácejí mimo jiné vlastnosti jako je lesk, barva, pevnost. Důvodem změny kovu v jinou látku je jejich nestálost v různých prostředích [4,5].

### **2.2.1 Typy koroze dle mechanismu**

Základní rozdělení koroze dle mechanismu na chemickou a elektrochemickou je v literatuře používáno nejčastěji. Avšak ve své podstatě i elektrochemická reakce je reakcí chemickou, proto není toto rozdělení zcela vhodné. Příkladem je oxidace kovů v plynném prostředí. Tuto reakci nelze brát pouze jako chemickou, jelikož může dojít k oxidaci a redukci na oddělených místech. V tomto případě by se jednalo o reakci elektrochemickou za vzniku tuhé oxidové vrstvy, která je schopna vést elektrony [6].

I přes toto objasnění bude krátce zmíněné základní dělení koroze na chemickou a elektrochemickou [7].

#### **2.2.1.1 Chemická koroze**

Koroze v plynných prostředích a v elektricky nevodivých kapalných prostředích se řadí mezi chemickou korozi. Jedná se o přechod kovu do stabilnějšího stavu. Na místech, kde došlo ke korozi, tvoří produkty chemické koroze oxidační vrstvy, jejichž charakter ovlivňuje kinetiku reakce. Jelikož vzniklá vrstva znesnadňuje přístup korozního média k čistému kovu, má rovněž funkci ochrannou [7,8].

Pilling-Bedworthovo pravidlo  $R_{PB}$  je parametr určující kinetiku chemické koroze. Jedná se o poměr molárního objemu oxidu kovu ( $V_{MeO}$ ) a atomového objemu čistého kovu ( $V_{Me}$ ), viz rovnice (1) [7,8].

$$R_{PB} = \frac{V_{MeO}}{V_{Me}} = \frac{M_{MeO} \cdot \rho_{Me}}{M_{Me} \cdot \rho_{MeO} \cdot n} \quad (1)$$

$M_{MeO}$  - molární hmotnost oxidu kovu

$M_{Me}$  - molární hmotnost čistého kovu

$\rho_{MeO}$  - hustota oxidu kovu

$\rho_{Me}$  - hustota čistého kovu

$n$  - počet atomů kovu v jedné molekule oxidu

Pokud je tento poměr  $<1$ , je objem produktu koroze menší než objem kovu, ze kterého vznikl. To znamená, že na povrchu se netvoří souvislá ochranná vrstva oxidů. Chráněny jsou jen určité části a vrstva neplní ochrannou funkci [7,8].

Je-li poměr mezi 1 a 2, vytvoří se ochranná bariéra oxidů, která může (ale nemusí) mít ochrannou funkci [7,8].

Pokud je poměr  $>2$ , je zde sice souvislá vrstva, která ovšem praská a praská, tudíž nepostačuje k odolnosti vůči korozi [7,8].

### 2.2.1.2 Elektrochemická koroze

Tento typ koroze vyžaduje elektricky vodivé prostředí (elektrolyt), ve kterém probíhá přenos elektrického náboje a vzniká elektrický proud. Vzniklý elektrický článek je tvořen dvěma elektrodami, které jsou vodivě spojeny - vodič a prostředí. Oxidace (koroze) kovu na anodě probíhá současně s redukcí jiných složek systému na katodě. Oxidace je zdrojem elektronů, redukce naopak stejné množství elektronů spotřebovává (kyslíková, vodíková depolarizace) [7,9].

## 2.2.2 Typy koroze dle druhu korozního napadení

Korozi dle druhu korozního napadení lze rozdělit na rovnoměrnou a osm nerovnoměrných korozi, z nichž pět bude blíže představeno [6].

### 2.2.2.1 Rovnoměrná

U rovnoměrné koroze na každém místě celého povrchu ubude za stejný čas zhruba stejné množství kovu [6]. Nejprve se na zvláště aktivních místech začne projevovat korozní děj. Velká vzájemná aktivita složek způsobí zvětšení těchto míst a postupné pokrytí celého povrchu. Korozní prostředí má stejný přístup (resp. stejnou korozní rychlost) na celém povrchu. Samotný kov musí být kompozičně jednotný (určitý stupeň nerovnoměrnosti je však tolerován). Příkladem je rovnoměrná koroze oceli v kyselém roztoku [10]. Rychlost se dá vyjádřit dvěma způsoby - množstvím látky zkorodované za jednotku času a plochy, nebo silou rozpuštěné vrstvy za jednotku času [7].

### 2.2.2.2 Nerovnoměrná

Nerovnoměrná koroze se projevuje napadením jen některých míst na povrchu materiálu, nebo jen některých jeho součástí [7]. Tento typ koroze způsobuje nestejnorodost prostředí. Tato koroze probíhá v různých místech rozdílnou rychlostí [7].

Příkladem nerovnoměrné koroze je bodová a důlková koroze. Oba druhy koroze jsou v angličtině označovány jako tzv. pitting [9].

**Důlková koroze** se vyznačuje podobně velkou hloubkou i šířkou korozního napadení. Nastává tehdy, pokud je povrch kovu pokryt bránicí vrstvou obsahující póry, kterými může agresivní činidlo pronikat [7].

**Bodová koroze** má rozměry hloubky větší než šířky, z čehož vyplývá, že je formou nebezpečnější [9]. Hrdla důlků bývají velmi úzká. K bodovému napadení dochází při porušení pasivní vrstvy [6].

Ke **štěrbinové korozi** dochází tam, kde je malé množství elektrolytu téměř odděleno od velkého objemu vnějšího elektrolytu [6]. Typická je tvorba koroze v mezeře mezi materiály, které na sebe zcela nedoléhají. Koroze uvnitř štěrbin může být způsobena zadržováním vody. Tento typ se projevuje např. u špatně provařených svarů [7,9].

**Mezikrystalová koroze** je typická u konstrukčních materiálů, které bývají polykrystalické. Velký počet malých krystalů je spojen látkou, která ztuhne později. Proto má tato hranice zrn menší chemickou odolnost a snáze se rozpouští v agresivním prostředí než samotné krystaly. Zkorodovaná místa se viditelně neprojevují, avšak ztrácí mechanickou odolnost, a proto je tato forma koroze nebezpečná. Předcházet se jí dá úpravou složení kovu a úpravou tepelného zpracování, aby bylo dosaženo co nejvyšší homogenity [7]. Pasivující prvky, jako je chrom, mohou být vyčerpány na hranicích zrn. Výsledkem je, že hranice zrn jsou méně odolné vůči korozi. Koroze na povrchu zrn bývá tak silná, že může dojít k jejich upadnutí z povrchu [9].

**Vodíková křehkost** může vzniknout např. při leptání železa kyselinou, kdy atomární vodík vniká z důvodu jeho malého atomu do krystalové mřížky [7]. Ke křehkosti tudíž dochází při kontaktu kovového materiálu s vodíkem. Je zde typická ztráta pevnosti nezatižených materiálů [6].

O **galvanické korozi** se mluví tehdy, jsou-li v korozním elektrolytu přítomny dva nesourodé kovy (nebo jejich slitiny), z nichž jeden je korodován přednostně, zatímco druhý je chráněn, jelikož je ušlechtilejší - katoda. Jakýkoliv kov, který je spojen s jiným kovem s pozitivnějším potenciálem, bude přednostně korodován - anoda [9].

## 2.3 Termodynamický aspekt koroze

Termodynamika poskytuje informace o průběhu samovolnosti korozního procesu. Řeší, zda reakce bude probíhat za daných podmínek. Těchto informací je využíváno pro hodnocení hnací síly. Termodynamicky nestabilní stav je u většiny kovů primární příčinou koroze [11].

### 2.3.1 Změna Gibbsovy energie

Ze změny Gibbsovy energie  $\Delta G$  lze zjistit, zda bude reakce probíhat samovolně, viz rovnice (2) [12].

$$\Delta G = -nFE \quad (2)$$

$n$  - počet vyměněných elektronů

$F$  - Faradayova konstanta ( $96\,494\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$E$  - potenciál kovu

Pokud je hodnota  $\Delta G$  kladná, reakce nebude za běžných podmínek probíhat samovolně. Naopak záporná hodnota  $\Delta G$  značí, že reakce bude probíhat ve směru produktů, čili systém práci vykonává a děj bude probíhat samovolně [12].

### 2.3.2 Nernstova rovnice

Přítomnost termodynamicky nestabilního systému ve vodivém prostředí může způsobit vznik elektrochemické koroze. Následující vztah (rovnice (3)) vyjadřuje rovnovážný elektrický potenciál kovu  $E_r$  v závislosti na koncentraci za podmínky dynamické rovnováhy [9]:

$$E_r = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{X^{n-}}} \quad (3)$$

$E^0$  - standardní rovnovážný potenciál kovu

$R$  - univerzální plynová konstanta ( $8,314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$T$  - termodynamická teplota

$n$  - počet vyměněných elektronů

$F$  - Faradayova konstanta ( $96\,494\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$a$  - aktivita iontů v roztoku.

Pokud bude hodnota elektrického potenciálu  $E$  rovna rovnovážnému potenciálu  $E_r$ , pak dojde k vyrovnání rychlostí spřažených reakcí, což znamená, že oxidace i redukce budou probíhat stejnou rychlostí. Přepětí  $\eta$  je zmiňováno tehdy, liší-li se hodnota  $E$  od  $E_r$  (rovnice (4)). Přepětí je definováno jako rozdíl těchto potenciálů [9]:

$$\eta = E - E_r. \quad (4)$$

Přepětí reprezentuje existenci aktivační energie na fázovém rozhraní. Na hodnotě přepětí je závislý směr reakce. Pokud je hodnota přepětí záporná, bude reakce probíhat ve směru redukce. Pokud je hodnota přepětí kladná, bude reakce probíhat ve směru oxidace [9].

Rovnice (5) znázorňuje anodický děj odpovídající oxidaci kovu M [9]:



a rovnice (6) znázorňuje katodický děj odpovídající redukci kovu M [9]:

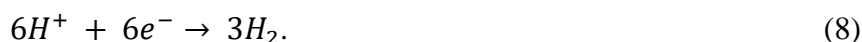


Anodický a katodický děj nemusí v reálném korozním systému probíhat na oddělené anodě a katodě. Pokud je povrch kovu homogenní, může anodická i katodická reakce probíhat na stejném povrchu současně, při stejné hodnotě potenciálu kovové elektrody [5].

Zde je uveden příklad reakce železné elektrody ponořené do roztoku kyseliny chlorovodíkové (rovnice (7)). Na povrchu železné elektrody proběhne anodická reakce [5]:



Na jiném místě stejného elektrodového povrchu se uvolněné elektrony spotřebují depolarizací vodíkem (katodickou reakcí) – rovnice (8) [5]:



Sumární reakce za vzniku korozního produktu  $FeCl_3$  lze vyjádřit rovnicí (9) [5]:



Kationty a elektrony se stávají produkty oxidace. Kationty jsou uvolněny do roztoku, nebo se z nich vytvoří nerozpustná sloučenina na povrchu kovu. Elektrony jsou přijímány k redukci. Důsledkem katodové reakce je tzv. vyvíjení vodíku, nebo redukce rozpuštěného kyslíku v elektrolytu [9].

Vyjádření koroze s vodíkovou depolarizací - rovnice (10) pro kyselé prostředí, rovnice (11) pro zásadité prostředí [5].



Dále vyjádření koroze s kyslíkovou depolarizací - rovnice (12) pro kyselé prostředí, rovnice (13) pro zásadité prostředí [5].



### 2.3.3 Elektrodotový potenciál

Interakce dvou soustav (kov, elektrolyt) s různou energií způsobuje potenciálový skok. Koroze ve vodném roztoku zahrnuje přenos elektronů nebo náboje, jelikož vzniká snaha o vyrovnání těchto potenciálů [13]. Elektrodotový potenciál má zásadní význam pro průběh

elektrodové reakce. Pokud je potenciál elektrody roven rovnovážnému potenciálu ( $E_r$ ), pak jsou oxidační a redukční reakce v termodynamické rovnováze a probíhají stejně rychle, jak bylo již uvedeno výše [5].

### 2.3.4 Standardní elektrodový potenciál

Standardní elektrodový potenciál  $E^0$  udává ušlechtilost kovu za standardních podmínek a jak je z hlediska termodynamiky stabilní [5].

Nedá se z něj přesně určit odolnost kovu vůči korozi. Korozní odolnost je dána také rychlostí chemické reakce, kterou významně zpomaluje schopnost kovu se pasivovat [5].

Podle tohoto potenciálu se kovy řadí do tzv. Beketovovy řady kovů. Dělí se podle jejich umístění vzhledem k vodíku - ušlechtilé vpravo (kladné hodnoty potenciálu), neušlechtilé vlevo (záporné hodnoty potenciálu). Vodík má potenciál 0,000 V [7].

Standardní elektrodový potenciál se měří v systému tvořeném vodíkovou elektrodou a elektrodou tvořenou kovem, jehož potenciál má být změřen. Měřený kov je přitom ponořen do roztoku vlastních iontů o jednotkové aktivitě při teplotě 25°C a tlaku 101,3 kPa [5].

## 2.4 Kinetický aspekt koroze

Rychlost koroze udává rychlost přeměny kovu na produkt koroze (např. oxidy, chloridy). Rychlost koroze je určována nejpomalejším dějem. U korodujícího kovu je důležité zjistit rychlost koroze, aby zařízení splňovalo předepsanou dobu životnosti. [5].

Rychlost dvou základních dějů určuje kinetiku koroze. Jde o rychlost chemických reakcí mezi materiálem a prostředím a rychlost transportních dějů (konvekce, difuze) [13].

Rychlost elektrochemické reakce lze definovat jako množství přeměněného kovu na jednotkové ploše za určitý čas. Rychlost koroze je určena rychlostí výměny elektronů. Rychlost oxidace je přímo úměrná anodové proudové hustotě  $i_a$  a rychlost redukce je přímo úměrná katodové proudové hustotě  $i_k$ . Pokud dojde k dosažení termodynamické rovnováhy (za předpokladu, že systém je tvořen jen kovem a jeho vlastními ionty), pak  $|i_a| = |i_k|$ . Jelikož oxidace a redukce probíhají stejnou rychlostí, potenciál kovu se ustálí v poloze rovnovážného potenciálu. V této situaci bude množství rozpuštěného kovu stejné jako množství kovu, které se z roztoku vyloučí zpět na elektrodu [5,13].

Průběh anodového a katodového děje lze názorně vyjádřit polarizačními křivkami, které vyjadřují závislost proudové hustoty na potenciálu [5].

Hodnota proudových hustot při rovnovážném potenciálu se nazývá výměnná proudová hustota. Tato hodnota v rovnovážném stavu určuje rychlost koroze (reakce). Velikost proudové hustoty nesouvisí s hodnotou rovnovážného potenciálu, proto mohou mít ušlechtilé kovy oproti neušlechtilým vyšší hodnoty výměnné proudové hustoty [5].

Pro elektrodovou reakci kovu, který je v rovnováze s vlastními ionty, platí, že součet anodické ( $i_A$ ) a katodické ( $i_K$ ) proudové hustoty je roven nule a lze psát rovnici (14) a (15) [11]:

$$i_A = i_0 \cdot \exp \left[ \frac{\alpha \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] \quad (14)$$

$$i_K = i_0 \cdot \exp \left[ -\frac{(1 - \alpha) \cdot n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \eta \right] \quad (15)$$

$i_A, i_K$  - anodická, resp. katodická, proudová hustota [ $A \cdot m^{-2}$ ]

$i_0$  - výměnná proudová hustota charakterizující rychlost dílčího děje [ $A \cdot m^{-2}$ ]

$\alpha$  - koeficient přenosu náboje [-]

$n$  - počet vyměněných elektronů [-]

$F$  - Faradayova konstanta;  $96\,494\, C \cdot mol^{-1}$

$R$  - molární plynová konstanta;  $8,314\, J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

$T$  - termodynamická teplota [K]

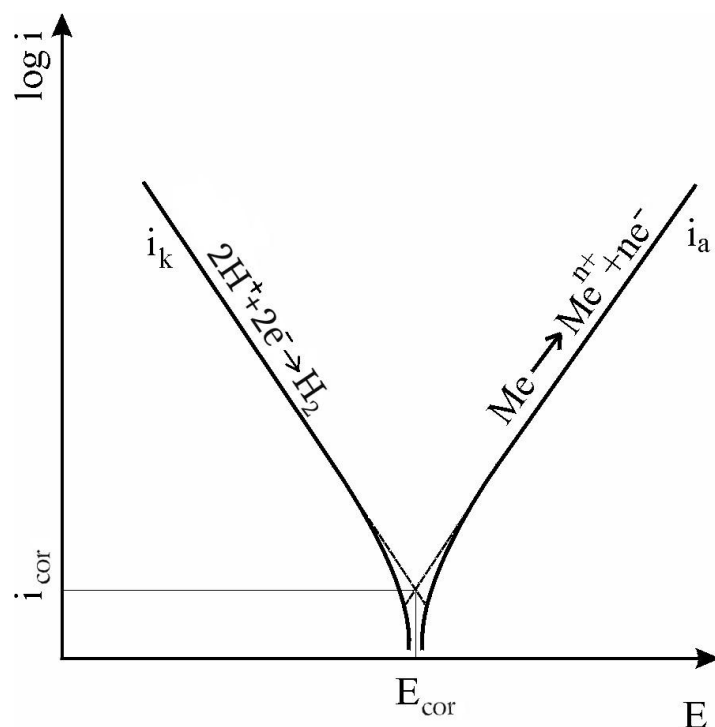
$\eta$  - přepětí [V].

Reálný korozní děj je složitější, protože depolarizace kovu je způsobena jinými prvky nebo ionty než vlastními kationty kovu. Nejčastějším depolarizátorem bývá kyslík a vodík, jak bylo již dříve uvedeno. V takovémto korozním systému jednotlivé reakce probíhají současně. Anodová proudová hustota rozpouštění kovu bude vyvážena katodovou proudovou hustotou depolarizační reakce při hodnotě smíšeného potenciálu neboli korozního potenciálu [5].

Grafické vyjádření vztahu mezi potenciálem elektrody  $E$  (míra hnací síly) a logaritmickou stupnicí proudové hustoty  $\log i$  (míra rychlosti koroze) se nazývá korozní diagram [10] (Obrázek 1) [5].

Skládá se ze tří částí - anodické oblasti (převládá anodický proud), katodické oblasti (převládá katodický proud) a oblasti blízké koroznímu potenciálu  $E_{cor}$ , kde jsou rychlosti obou dějů stejné [11].

Extrapolací lineárních částí křivek je získán průsečík, odpovídající hodnotám korozního proudu  $i_{cor}$  a korozního potenciálu  $E_{cor}$ . Průsečík slouží k určení korozní rychlosti prostřednictvím  $i_{cor}$  [13].



Obrázek 1: Korozní diagram (s logaritmickou stupnicí proudové hustoty)

## 2.5 Metody hodnocení korozní odolnosti kovů

Mezi metody hodnocení korozní odolnosti kovů se řadí expoziční a elektrochemické metody. Ponorové zkoušky a zkoušky korozní odolnosti v kondenzační komoře patří mezi expoziční metody. Potenciodynamické zkoušky, či elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS) se řadí mezi metody elektrochemické [5].

### 2.5.1 Expoziční metody

Principem této metody je vystavení vzorku různým prostředím, ve kterých dochází ke korozi. Výsledkem expozičních zkoušek je úbytek hmotnosti za určitý čas, tedy zjištění rychlosti koroze. Důležitým faktorem, který ovlivňuje zkoušky, je doba testování [5].

#### 2.5.1.1 Ponorové zkoušky

Jedná se o nejjednodušší způsob testování materiálu, při kterém se vzorek ponoří do prostředí (elektrolytu). Zkoušky, ve kterých je vzorek v předem zvolených intervalech střídavě ponořován a vyjímán z korozního prostředí, jsou známé jako přerušované ponorové zkoušky (simulace z praxe) [5].

Vzorky jsou zavěšené na držáku na nevodivém materiálu. Vzorky se musí nacházet minimálně 20 mm ode dna, 10 mm od okrajů nádoby a nesmí se dotýkat sebe navzájem. Rovněž hladina musí dosahovat minimálně 20 mm nad vrchní okraj vzorků [5].

Během zkoušek je nutné dodržet minimální výšku hladiny a teplotu v rozmezí 1°C [5].

Po zkoušce se ze vzorků odstraní zplodiny koroze, vzorky se zváží a hmotnostní rozdíl (před a po) se vydělí plochou a délkou testování. Jednotky  $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$  udávají korozní rychlost materiálu v daném prostředí [5].



### **2.5.1.2 Kondenzační komory**

Pokud potřebujeme urychlit korozní procesy, je třeba zvýšit relativní vlhkost a teplotu. Využívá se simulovaných atmosfér, příkladem jsou čisté, mořské (obsahuje chloridy), nebo průmyslové (obsahuje SO<sub>2</sub>) atmosféry. Zkoušky probíhají v kondenzačních komorách, kde je možné tyto simulované atmosféry vytvořit [5].

Měření je možné přiblížit co nejbližší skutečným podmínkám v praxi a to změnami teplot, či změnou relativní vlhkosti během testování [5].

### **2.5.2 Elektrochemické metody**

Tyto metody jsou založené na elektrochemické teorii koroze ve vodivém prostředí. Z výsledků elektrochemických metod je možné vypočítat korozní rychlost materiálu v daném prostředí a předpokládat náchylnost materiálu např. na bodovou, nebo mezikrystalovou korozi [5].

#### **2.5.2.1 Potenciodynamické zkoušky**

Potenciodynamické zkoušky se využívají zejména na kovové vzorky v prostředí, které je dobře vodivé (postačí nízké hodnoty polarizačních odporů). Potenciál vzorků se posouvá anodickým (katodickým) směrem. Vzorky se tedy chovají jako katoda (anoda) [5].

Po ponoření vzorku do elektrolytu se potenciál kovu ustálí na určité hodnotě vzhledem k referenční elektrodě, která odpovídá hodnotě korozního potenciálu [5].

Na povrchu vzorku vznikají stejně velké anodické i katodické proudy, jelikož vzorek je v rovnováze s okolním prostředím (rychlost oxidace = rychlost redukce). Polarizací kladným směrem (dodáním vnějšího zdroje napětí) stoupne anodový proud, jenž vykompenzuje snížení katodového proudu na zanedbatelnou hodnotu. Pro polarizaci vzorku záporným směrem stoupne katodický proud a klesne anodický [5].

#### **2.5.2.2 Elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS)**

EIS je vhodná metoda pro materiály s elektricky nevodivou vrstvou (nátěry) a pro měření slabě vodivých elektrolytů. Dále se využívá u materiálů, které se pasivují působením okolního prostředí a vytváří vrstvu s velkým polarizačním odporem. Do obvodu je aplikováno střídavé napětí, díky němuž se měří impedance - velikost potenciálu, proudové hustoty a jejich fázový posun. Impedance je měřena při několika frekvencích (od stovek kHz po jednotky mHz), kde výsledkem jsou komplexní čísla pro každou frekvenci jednotlivě. K získání výsledků je třeba určit podmínky na rozhraní elektrolyt - vzorek. Tyto podmínky popisuje model ekvivalentního obvodu, který je sestavený z elektronických komponentů (např. odporů a kondenzátorů) [5].

Obvod je tvořen pomocnou, referenční a pracovní elektrodou. Obvod dále obsahuje jednosměrný zdroj pro polarizaci vzorku a generátor střídavého (sinusového) signálu a frekvenční analyzátor. Testování může probíhat při hodnotě potenciálu nezátíženého obvodu (open circuit potential), a také na různě polarizovaných vzorcích [5].

EIS nachází uplatnění při navrhování ochranných nátěrů. Tato metoda se také uplatňuje při sledování vlivu inhibitoru prostředí na korozní vlastnosti systému [5].

## **2.6 SmartCET**

Na principu elektrochemických metod funguje přístroj SmartCET, který je určen pro komerční sféru k elektrochemickým charakterizačním vodivých materiálů [15].

Využívá se v těžkém průmyslu, např. k měření koroze potrubních stěn, který je způsobený čerpanými médii (např. ropou). V tomto případě je složení potrubních stěn konstantní a složení procházející ropy se mění. Proto se tedy mění i korozní úbytek potrubí. Tento přístroj pomáhá lépe pochopit a kontrolovat korozi. Také je přínosem technologiím v úpravě čerpaného média tak, aby byl korozní úbytek co nejnížší [15].

V případě této bakalářské práce je princip jiný - prostředí je konstantní a materiál koroduje [15].

Přístrojem SmartCET mohou být měřeny tři charakteristiky v čase: celková rychlost koroze, pitting faktor a B hodnota (známá jako Stern-Gearyho konstanta). Přístroj má tu výhodu, že bez jakýchkoliv dalších přepočtů tyto hodnoty poskytne a umožní tak jednodušší a rychlejší práci [15].

### **2.6.1 Celková rychlost koroze**

Celková rychlost koroze (v angličtině běžný termín general corrosion rate - GCR) je obecně vyjádřena v milimetrech za rok [15]. Tato rychlost probíhá na celém povrchu v korozním prostředí téměř rovnoměrně. Děje se tak u povrchu kovu, který je pokrytý stabilní pasivní vrstvou, nebo zde probíhá velmi nízkou intenzitou aktivní rozpouštění kovu [6].

SmartCET využívá tří-elektrodový systém tvořený pracovní, pomocnou a referenční elektrodou. Na pracovní elektrodu je vkládáno nízkofrekvenční sinusové napětí s amplitudou 25 mV vzhledem k referenční elektrodě. Proud je měřen a analyzován mezi pracovní a pomocnou elektrodou [15].

Koroze je závislá na provozních parametrech, jako je teplota, chemické složení atd. [15].

Výrobce bohužel neuvádí způsob stanovení celkové rychlosti koroze. Pouze naznačuje, že výpočet je prováděn prostřednictvím polarizačního odporu a využitím Stern-Gearyho aproximace [15].

### **2.6.2 Pitting faktor**

Jedná se o bezrozměrné číslo, které charakterizuje korozní proces. SmartCET využívá k vypočítání pitting faktoru (PF), který je definován jako poměr vnitřního proudového šumu pracovní elektrody k proudové korozi získané stanovením celkové korozní rychlosti. Zjištěný šum je vztahován pouze ke korozi elektrod, jelikož jsou elektricky izolovány. Na elektrody není aplikováno žádné buzení, jsou v klidu [15].

Plošná, neboli celková koroze má typicky nízkou hodnotu vnitřního šumu (pitting faktor bývá roven 0,01 nebo nižší). S počáteční nestabilitou (tj. začátek tvorby bodové koroze) roste hodnota proudového šumu s ohledem na korozní proud, pitting faktor může dosáhnout až hodnoty 1 [15].

Výrobce uvádí, že pokud se pitting faktor pohybuje v rozmezí 0,01 až 0,1, jedná se o přechodnou oblast, kde nelze vyloučit výskyt lokalizované koroze. Hodnotu pitting faktoru vyšší jak 0,1 spojuje výrobce s výskytem pittingu [15].

### 2.6.3 B hodnota

B hodnota (v angličtině běžný termín B value - BV) je vyjádřena v milivoltech [mV] a je známa jako Stern-Gearyho konstanta (ve skutečnosti se nejedná o konstantu, neboť zde závisí na studovaném kovu a prostředí). Kinetická teorie definuje B hodnotu následovně [15]:

$$B = b_a \cdot b_c / 2,303 \cdot (b_a + b_c) \quad (16)$$

$b_a$  - směrnice anodické větve Tafelovy křivky

$b_c$  - směrnice katodické větve Tafelovy křivky.

Znalost B hodnoty umožňuje přesnější stanovení korozního proudu, resp. rychlosti koroze, metodou lineární polarizace. Třebaže pro výpočty rychlosti koroze se běžně využívá jako přijatelná B hodnota v rozmezí 25-30 mV [15].

Přístroj SmartCET využívá analýzu harmonického zkreslení k výpočtu B hodnoty. Výrobce explicitně neuvádí, zda znalost této hodnoty je využita při výpočtu GRC (viz výše). Výrobce poukazuje, že na základě hodnoty lze do jisté míry usuzovat na mechanismus a kinetiku korozního procesu, viz Tabulka 2 [15].

*Tabulka 2: Korozní rychlost závislá na anodické, katodické a B hodnotě*

$b_a$	$b_c$	B	Poznámka
60 mV	60 mV	13 mV	polarizace nábojem u obou procesů (např. sulfidový film)
60 mV	$\infty$	26 mV	polarizace nábojem u anodického procesu a katodická polarizace ovlivněná difúzí (provzdušněný systém)
120 mV	$\infty$	52 mV	polarizace nábojem u anodického procesu a katodická polarizace ovlivněná difúzí
$\infty$	$\infty$	$\infty$	anodický a katodický proces ovlivněný difúzí

### **3 CÍLE**

Cílem bakalářské práce jsou elektrochemické charakterizace dodaných ocelových materiálů pomocí přístroje SmartCET a následné porovnání výsledků s pozorováním pomocí světelné mikroskopie.

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 4.1 Materiál a jeho příprava

#### 4.1.1 Podkladový materiál

Pro analýzu bylo použito sedm různých šarží jednoho typu nelegované oceli ČSN 11 305 (DC04), popsána v kapitole 2.1.3. Tabulka 3 obsahuje prvkové složení oceli DC04 (informace dodány dodavatelem).

Tabulka 3: Prvkové složení oceli DC04

prvek	C	Si	Mn	P	S
[hm. %]	0,08	-	max 0,40	0,03	max 0,03

#### 4.1.2 Příprava vzorků

Sedm různých šarží jednoho typu oceli poskytnutých dodavatelem byly označeny písmeny A, B, C, D, E, F, G dle toho, v jakém pořadí byly dodány. Toto označení je použito v celé práci.

Ze surových ocelových pásnic byla vybrána část, která nebyla popsána ani poškrábána a z ní bylo nařezáno úhlovou bruskou šest vzorků o rozměrech cca 3×4 cm (tloušťka materiálu 1,5 mm). U všech šarží byly provedeny dvě měření, pokaždé se třemi vzorky.

Bylo vyzkoušeno také řezání ruční pilou, nicméně kvůli fyzické a časové náročnosti bylo od tohoto postupu ustoupeno.

V horní části každého vzorku byl vyvrtán 8 mm od okraje otvor o velikosti 4,5 mm.

Ostré hrany byly zpilovány pilníkem a následně jemným smirkovým papírem PS8A P600.

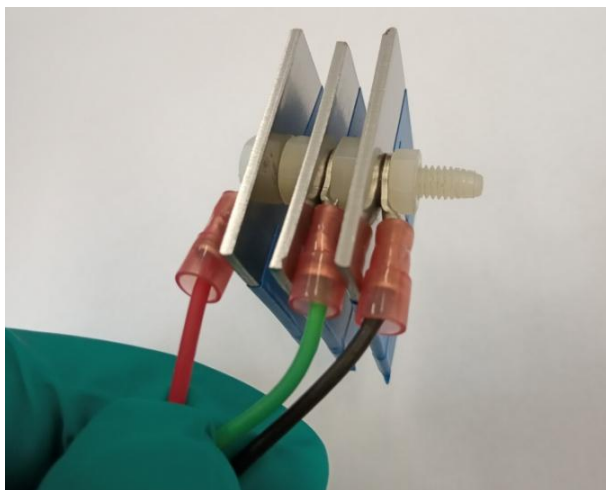
Dále byly vzorky odmaštěny v perchlorethylenu, aby bylo zabráněno výskytu mastnot a solí na vzorcích. Po odmaštění bylo se vzorky zacházeno pouze v gumových rukavicích.

Na vzorcích byla z každé strany páskou vyhraněna plocha okolo 1,5 cm<sup>2</sup> (Obrázek 2), která byla u každého vzorku z obou stran přesně změřena a zapsána do nainstalovaného programu SmartCET Datalogger Manager v počítači. Páska byla použita z důvodu přesného změření plochy a nevzlínání vody.



Obrázek 2: Páskou olepené vzorky

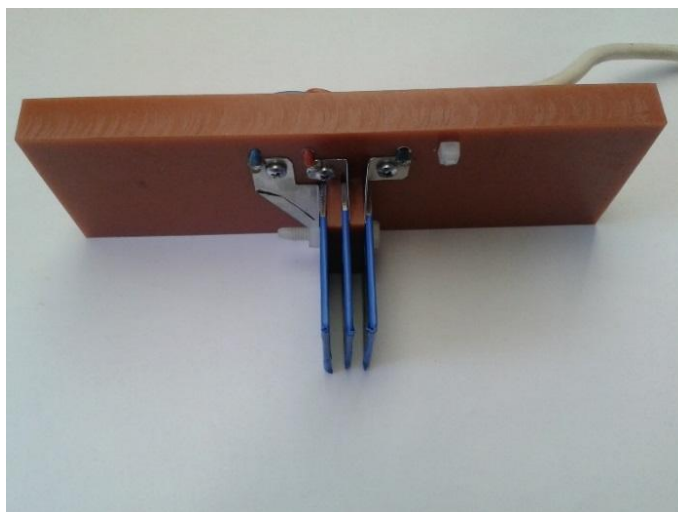
Na teflonový šroub byl otvorem nasunut vzorek, dále jeden kontakt od přístroje a vzorky byly navzájem odizolovány teflonovými matickami (Obrázek 3).



*Obrázek 3: Vzorky připraveny k měření*

Ovšem vhodnější varianta uchycení by byla taková, aby se vzorky nacházely stále ve stejné výšce a byla zajištěna jejich stálá poloha. Z tohoto důvodu byl vyroben speciální držák (viz kapitola 5.2).

Na teflonový šroub byly skrz otvory nasunuty vzorky přímo do držáku (Obrázek 4).



*Obrázek 4: Vzorky v držáku připraveny k měření*

## **4.2 Charakterizace materiálu pomocí SmartCET**

Přístroj SmartCET Corrosion Data Logger CETW6000M (Obrázek 5) od výrobce Honeywell byl použit ke stanovení celkové rychlosti koroze, pitting faktoru a B hodnoty. Pravidelné ukládání těchto hodnot bylo nastaveno na dobu 6 minut (nižší hodnotu přístroj neposkytuje) [14].

Bylo použito tříelektrodové zapojení, kde byl jako snímací prvek uplatněn specifikovaný materiál elektrody. Kovové vzorky byly odizolovány, a roli tudíž hrál jen kontakt mezi elektrodami a elektrolytem.

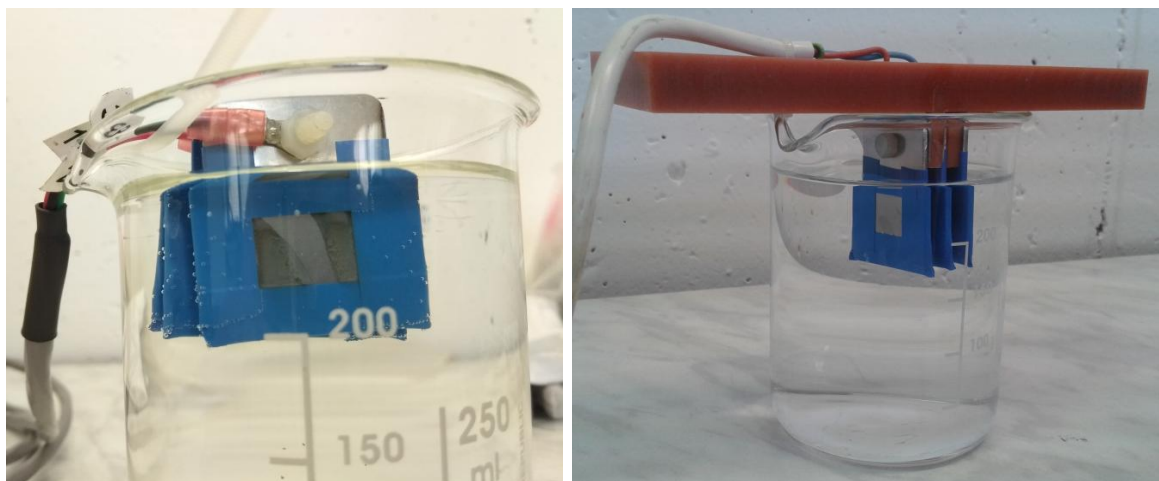


*Obrázek 5: Přístroj SmartCET Corrosion Data Logger CETW6000M*

K analýze byla jako korozní prostředí použita pitná voda z místního vodovodu. Složení pitné vody (viz Tabulka 4) bylo dodáno společností Vodovody a kanalizace Jablonné nad Orlicí, a.s. (rok analýzy 2018).

Do kádinky byla voda nalita tak, aby se hladina nacházela uprostřed horní pásky vzorků (Obrázek 6).

Vzorky byly měřeny 120 minut, přičemž v šestiminutových intervalech byly zaznamenávány hodnoty celkové rychlosti koroze, pitting faktoru a B hodnoty, jak bylo uvedeno výše.



*Obrázek 6: Vzorky během měření bez držáku a s držákem*

Tabulka 4: Složení pitné vody

Název	Průměr	Název	Průměr
chlor volný	0,04222 mg/l	tvrdost uhlič.	8,554 st. N
amonné ionty	0,05 mg/l	antimon	0,8 µg/l
bromičnany	2,5 µg/l	arsen	1 µg/l
Ca + Mg	2,038 mmol/l	bór	0,02 mg/l
CO <sub>2</sub> vázaný	134,4 mg/l	hliník	0,02 mg/l
CO <sub>2</sub> volný	2,777 mg/l	hořčík	7,018 mg/l
dusičnany	19,28 mg/l	chrom celkový	1 µg/l
dusičnany+dusitany	0,3847 mg/l	kadmium	0,5 µg/l
dusitany	0,02 mg/l	mangan	0,01 mg/l
fluoridy	0,12 mg/l	měď	10 µg/l
chlorečnany	10 µg/l	nikl	1,5 µg/l
chloridy	9 mg/l	olovo	1 µg/l
konduktivita	40,4 mS/m	rtuť	0,2 µg/l
pH	7,611	selen	5 µg/l
sírany	44 mg/l	sodík	5,35 mg/l
TOC	1 mg/l	uran	2 µg/l
tvrdost celková	11,42 st. N	vápník	70,11 mg/l
tvrdost neuhlič.	2,862 st. N	železo	0,07611 mg/l

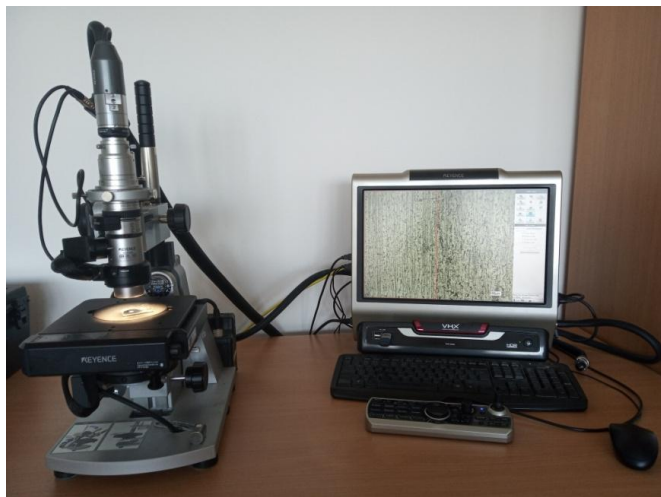


### 4.3 Světelná mikroskopie

Dodavatel poskytl sedm různých šarží jednoho typu oceli. Šarže byly označeny písmeny A, B, C, D, E, F, G dle toho, v jakém pořadí byly dodány.

Byly pořízeny fotografie jednotlivých šarží s přidaným měřítkem pro následné porovnání. Vzorky byly pozorovány při zvětšení 200x.

K tomuto účelu byl použit mikroskop Keyence VH-Z100R. Mikroskop obsahuje širokoúhlý objektiv se zvětšením 100-1000x a monitor VHX-2000, 54 Mpx 3PPD (Obrázek 7).



*Obrázek 7: Mikroskop Keyence VH-Z100R*

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 5.1 Světelná mikroskopie

Ve společnosti SCHOTT a.s. se provádí světelná mikroskopie materiálu z důvodu případného vyřazení špatných šarží z provozu. Pokud povrch vypadá vizuálně velmi špatně - velké množství velkých pórů - hrozí, že materiál by mohl být málo odolný vůči korozi. Ovšem hranici mezi dobře a špatně vypadajícím vzorkem není možné přesně definovat.

U každého vzorku byl pozorován povrch na surových neupravených pásnicích před korozním měřením. Sledována byla velikost a četnost pórů na jeho povrchu. Bohužel nebylo možné vyjádřit procentuální podíl pórů k celkové ploše, proto záleželo pouze na subjektivním hodnocení pozorovatele.

Jednotlivé šarže (A až G) byly pozorovány pod mikroskopem a jejich povrch vyfotografován.

Šarže byly rozděleny do tří skupin dle velikosti a počtu pórů (viz Obrázek 8):

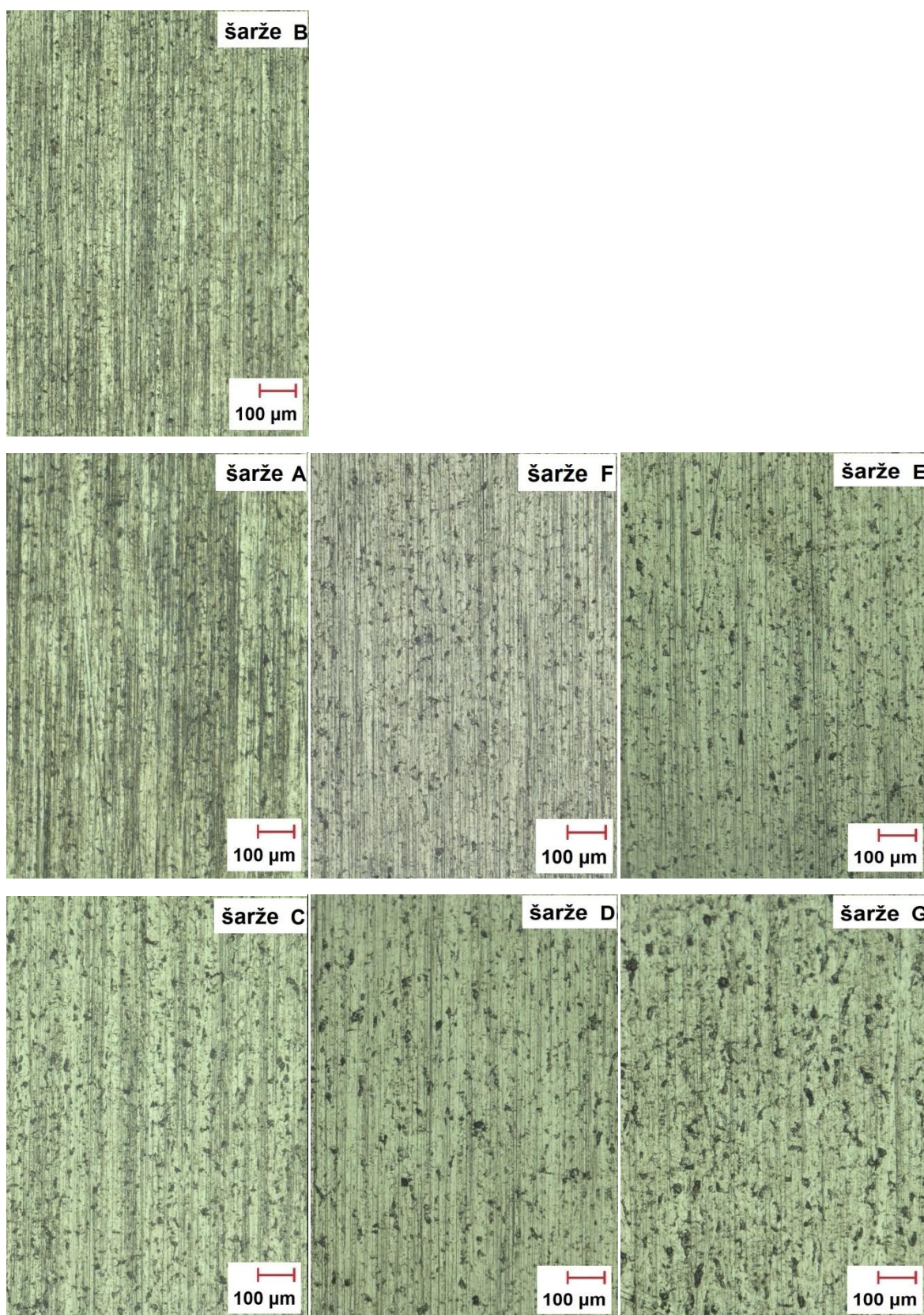
skupina 1 (šarže B) - velikost pórů vizuálně nejmenší,

skupina 2 (šarže A, F, E) - velikost pórů vizuálně větší než u šarže B ve skupině 1,

skupina 3 (šarže C, D, G) - velikost pórů vizuálně největší.

Z hlediska koroze bylo očekáváno, že čím menší velikost póry budou mít, tím bude nižší rychlost koroze a vyšší korozní odolnost materiálu. Od skupiny 1 byla očekávána nejvyšší odolnost vůči korozi z důvodu vizuálně nejmenších pórů. Od skupiny 2 byla očekávána nižší korozní odolnost oproti skupině 1 a zároveň vyšší oproti skupině 3, u které se předpokládá nejnižší odolnost z důvodu vizuálně největších pórů.

Např. vzorek B (skupina 1) by měl být odolnější vůči korozi, než vzorek C (skupina 3).

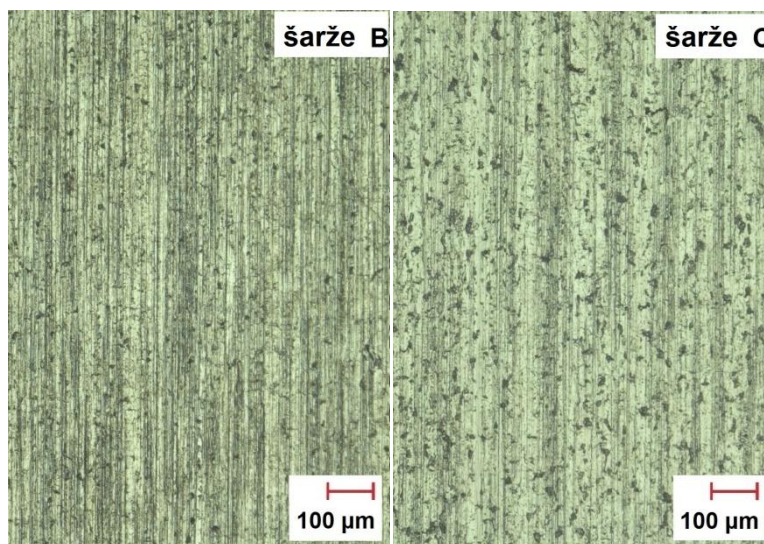


Obrázek 8: Vizualní pozorování surových šarží před korozním měřením rozdělené do tří skupin



V rámci jedné skupiny nebylo možné přesně posoudit, která šarže je vizuálně lepší/horší.

Obrázek 9 znázorňuje povrchy šarží B a C, což jsou, dle vyhodnocení celkové rychlosti koroze (viz kapitola 5.2.1), šarže nejlepší (nejmenší korozní úbytek za rok) a nejhorší (největší korozní úbytek za rok). Vizuální rozdíl v povrchu těchto materiálů je patrný na první pohled - velikost pórů šarže B je menší oproti velikosti pórů šarže C.



*Obrázek 9: Porovnání nejlepší a nejhorší šarže (dle vyhodnocení celkové korozní rychlosti)*

Světelná mikroskopie u nejlepší a nejhorší šarže tudíž souhlasí s vyhodnocením pomocí přístroje SmartCET. Avšak ostatní šarže, nacházející se mezi nejlepší a nejhorší šarží, již takto nesouhlasí. Např. odolnost šarže G, vizuálně se nacházející ve skupině 3, měla patřit k nejnižším, avšak po změření přístrojem SmartCET, byla vyhodnocena jako třetí nejodolnější vůči korozi. Tímto bylo prokázáno, že vizuální kontrola pro hodnocení kvality materiálu není dostačující.

Zastoupení pórů bylo subjektivně vyhodnoceno a představuje hlavní slabinu metody vizuální kontroly. Není možné spolehlivě predikovat korozní odolnost jednotlivých šarží - zvláště v rámci jedné skupiny.

## **5.2 Charakterizace materiálu pomocí SmartCET**

Tabulka 5 a Tabulka 6 obsahuje přehledy hodnot všech jednotlivých charakteristik v časech 42 a 84 minut se směrodatnými odchylkami a mediány v intervalech 42-120 a 84-120 minut.

Po čtyřicáté druhé minutě byly hodnoty celkové rychlosti koroze vzaty jako ustálené. U pitting faktoru a B hodnot byla vybrána osmdesátá čtvrtá minuta, jelikož se hodnoty po tomto čase alespoň lehce ustálily.

Tabulka 5: Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky všech charakteristik v čase 42 minut a 84 minut

Šarže	GRC [mm/rok]	PF [-]	BV [mV]
	42 min	84 min	84 min
A	0,0338 ± 0,0040	0,175 ± 0,011	24,9 ± 1,0
B	0,0286 ± 0,0005	0,239 ± 0,016	22,6 ± 4,3
C	0,0375 ± 0,0031	0,188 ± 0,019	25,2 ± 0,6
D	0,0318 ± 0,0018	0,165 ± 0,072	20,5 ± 7,2
E	0,0300 ± 0,0004	0,229 ± 0,001	26,2 ± 2,3
F	0,0356 ± 0,0005	0,179 ± 0,060	30,9 ± 7,5
G	0,0314 ± 0,0005	0,143 ± 0,134	36,9 ± 13,8

Z této tabulky je patrné, že směrodatné odchylky jsou v některých případech zvláště vysoké, především šarže D, F, G u pitting faktoru a B hodnot. Nedá se tudíž hovořit o vysoké spolehlivosti měření (mohlo by být zapříčiněné volbou nevhodného elektrolytu).

Tabulka 6: Mediány všech charakteristik v intervalech 42-120 a 84-120 minut

t [min]	GCR [mm/rok]	PF [-]	BV [mV]
	42-120	84-120	84-120
A - 1	0,0323	0,1992	25,6
A - 2	0,0363	0,1370	25,0
A - průměr	0,0343	0,1681	25,3
B - 1	0,0292	0,2247	25,6
B - 2	0,0274	0,2523	18,1
B - průměr	0,0283	0,2385	21,9
C - 1	0,0339	0,2083	25,6
C - 2	0,0401	0,1745	24,7
C - průměr	0,0370	0,1914	25,2
D - 1	0,0305	0,2156	25,6
D - 2	0,0370	0,1143	15,6
D - průměr	0,0338	0,1650	20,6
E - 1	0,0307	0,2317	23,6
E - 2	0,0305	0,2055	28,6
E - průměr	0,0306	0,2186	26,1
F - 1	0,0362	0,2230	25,6
F - 2	0,0362	0,0959	46,1
F - průměr	0,0362	0,1595	35,9
G - 1	0,0302	0,2323	24,6
G - 2	0,0328	0,0159	49,3
G - průměr	0,0315	0,1241	37,0

Porovnání průměrných hodnot měření ze čtyřicáté druhé minuty a mediánu v intervalu 42-120 minut u celkové rychlosti koroze jsou si velmi podobné. Pořadí šarží v korozní odolnosti je stejné v obou případech - B, E, G, D, A, F, C.

Pořadí vzestupně rostoucích hodnot pitting faktoru všech šarží při osmdesátéčtvrté minutě je následující: G, D, A, F, C, E, B. Pořadí vzestupně rostoucích hodnot mediánů pitting faktoru všech šarží v intervalu 84-120 minut je následující: G, F, D, A, C, E, B. V tomto porovnání se liší tři šarže, nýbrž nijak výrazně a ostatní šarže si umístěním v řadě odpovídají. Šarže s nejnižším pitting faktorem je stále stejná - G, stejně jako šarže s nejvyšším pitting faktorem - B.

Pořadí vzestupně rostoucích hodnot B všech šarží při osmdesátéčtvrté minutě je následující: D, B, A, C, E, F, G. Pořadí mediánů u vzestupně rostoucích hodnot B všech šarží v intervalu 84-120 minut je následující: D, B, C, A, E, F, G. V tomto porovnání jsou s drobným rozdílem prohozeny dvě šarže, ostatní šarže si umístěním v řadě odpovídají. Nejnížší B hodnotu má šarže D, nejvyšší B hodnotu má šarže G.

Níže (Obrázek 10) je možno vidět povrch vzorků po korozním měření.



*Obrázek 10: Vzorky po korozním měření*

Následují výsledky jednotlivých charakteristik měření. V prvním grafu u každé charakteristiky jsou vždy znázorněny výsledky dvou měření jedné šarže (A) s chybovými úsečkami. Druhý graf zahrnuje výsledky všech šarží, jednotlivé šarže jsou zprůměrovány.

Výkyvy ve všech výsledcích by mohl mít na svědomí málo vodivý elektrolyt, dále otřesy stolu, na kterém bylo měření prováděno, či prozatímní nestabilní držák. Z důvodu eliminovace případných otřesů byl zkonstruován speciální držák.

Držák (Obrázek 4) se skládá z plastové základny 15×5×1 cm, tří plíšků upevněných šroubem k základně a plastových izolací mezi vzorky. Plíšky a izolace byly provrtány, aby se jimi mohl prostrčit teflonový šroub. K plíškům byly navařeny měděné dráty, které vedly rovnou do přístroje.

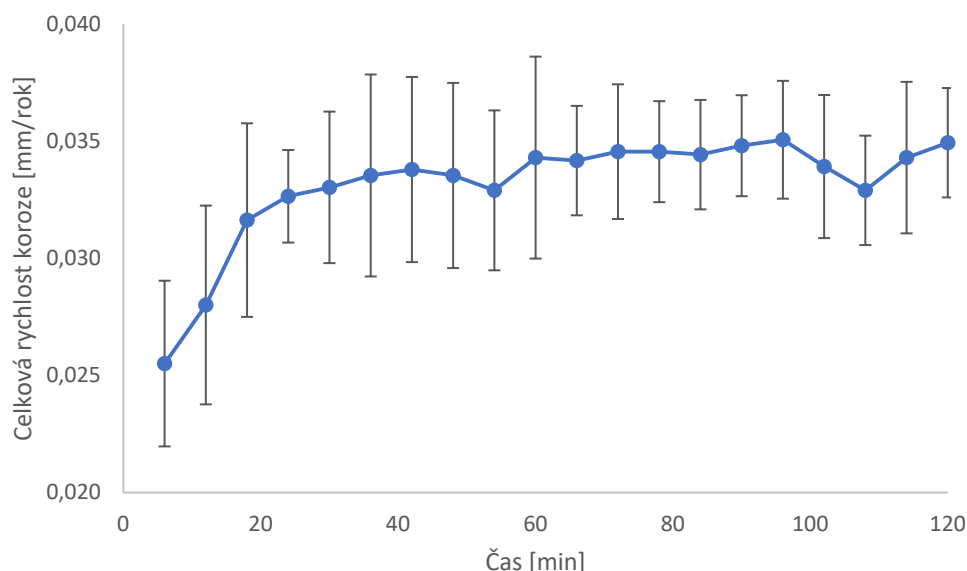
Držák je schopný zajistit pevné uchycení vzorků ve stejné výšce během celého měření a také možnost rychlejší a komfortnější manipulace.

Nicméně tento držák pro bakalářskou práci použit nebyl, sestaven byl až po naměření všech sedmi šarží. I přesto bylo vyzkoušeno měření s držákem, které potvrdilo, že přístroj poskytuje stejné výsledky s i bez držáku, pouze jsou eliminovány výkyvy a manipulace s ním je jednodušší. Nyní držák slouží pro další měření na přístroji SmartCET.

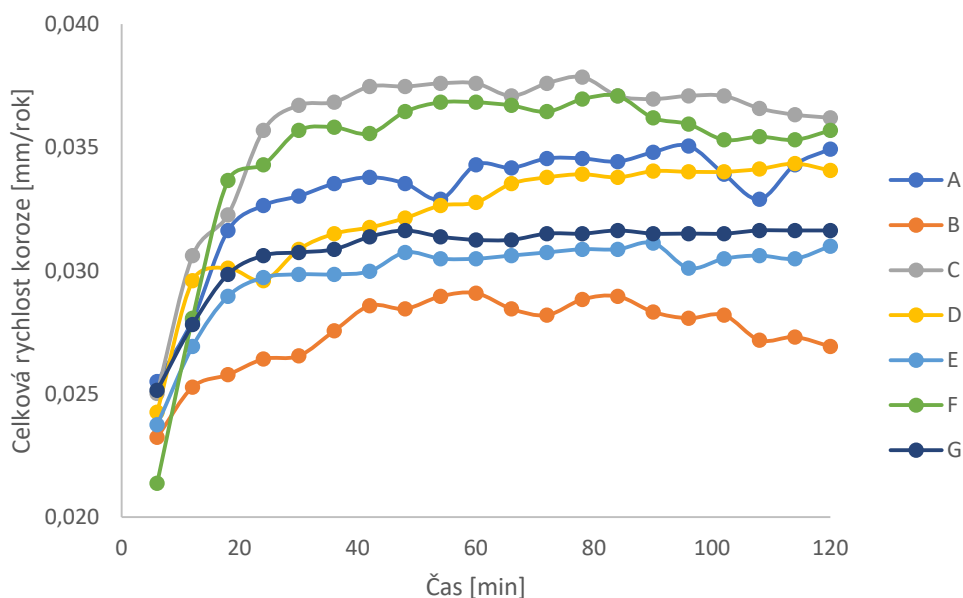
### 5.2.1 Vyhodnocení celkové rychlosti koroze, pitting faktoru a B hodnoty

Obrázek 11 zobrazuje výsledky dvou měření šarže A s poměrně značnými odchylkami.

Z grafu celkové rychlosti koroze všech šarží (Obrázek 12) je patrné, že se hodnoty ustálily kolem čtyřicáté minuty měření, i když úplně konstatní nejsou. Příčinami mohly být již zmiňované otřesy stolu, či prozatímní nestabilní držák. Rozdíly mezi jednotlivými materiály by mohly být viditelnější v elektrolytu s vyšší vodivostí (nižším odporem prostředí), např. v roztoku NaCl.



Obrázek 11: Graf celkové rychlosti koroze šarže A v čase s chybovými úsečkami



Obrázek 12: Graf celkové rychlosti koroze všech šarží v čase

Dle tohoto grafu (Obrázek 12) již lze šarže porovnat pomocí korozní odolnosti od zmíněné čtyřicáté druhé minuty. Rozdíl mezi nejlepší (B) a nejhorší šarží (C) v celkové rychlosti koroze je 0,0088 mm/rok (8,8  $\mu\text{m}$ /rok). Celkově se rozdíly ve výsledcích pohybují v řádech setin/tisícin milimetru za rok, z čehož vyplývá, že veškeré šarže jsou si korozní odolností velmi podobné. Pořadí od nejlepší (nejmenší korozní úbytek za rok) šarže po nejhorší (největší korozní úbytek za rok) - B, E, G, D, A, F, C.

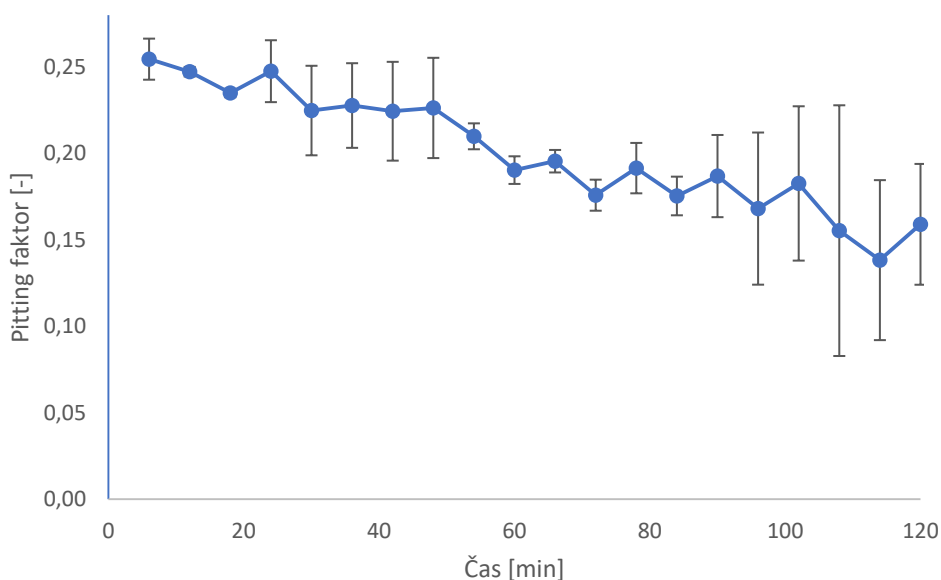
Šarže B má tedy dle přístroje SmartCET nejnížší korozní rychlost, kdežto šarže C nejvyšší. Obrázek 9 vizuálně porovnává povrchy těchto dvou šarží (resp. velikost jejich pórů). Je možno tvrdit, že:

od šarže B je - dle přístroje SmartCET - očekávána nejvyšší odolnost vůči korozi, čemuž by také odpovídalo - dle vizuálního pozorování - umístění ve skupině 1 (skupina s nejmenšími póry),

od šarže C je - dle přístroje SmartCET - očekávána nejnížší odolnost vůči korozi, čemuž by také odpovídalo - dle vizuálního pozorování - umístění ve skupině 3 (skupina s největšími póry).

Nicméně tento způsob vyhodnocení - současně porovnávat materiál dle vizuálního pozorování a celkové rychlosti koroze - nelze použít u ostatních šarží (vysvětleno v kapitole 5.1).

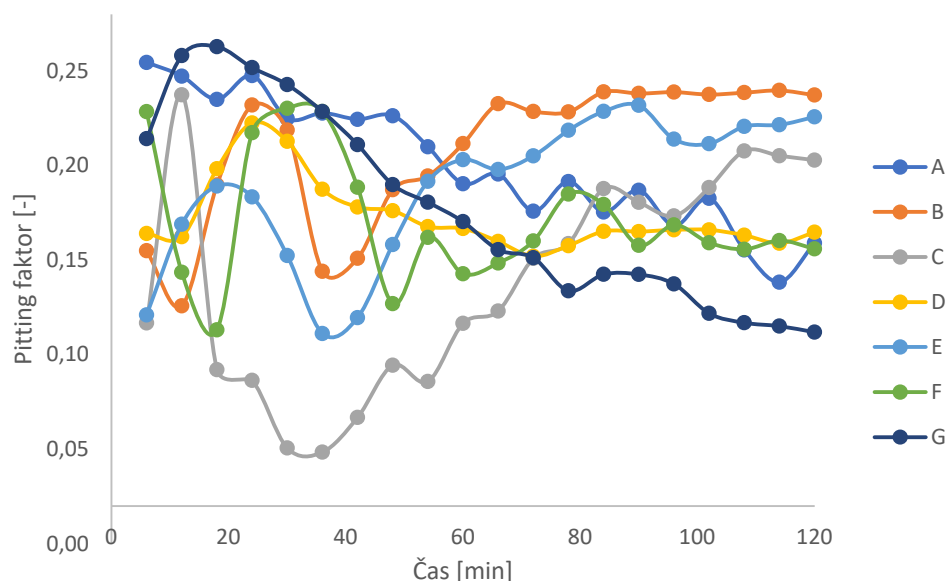
Obrázek 13 znázorňuje průběh závislosti pitting faktoru šarže A v čase s chybovými úsečkami, které jsou relativně velké, avšak přijatelné. Na tomto grafu je možno vidět pokles pitting faktoru v čase.



Obrázek 13: Graf pitting faktoru šarže A v čase s chybovými úsečkami

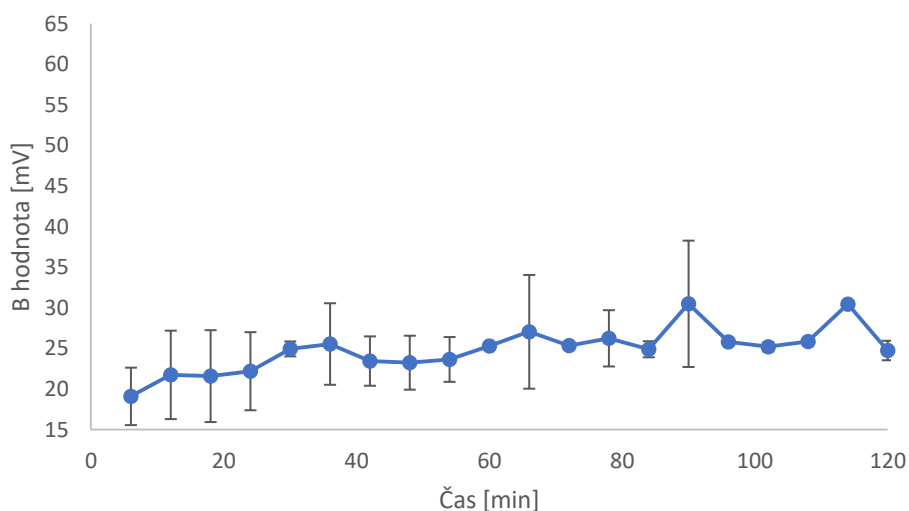


Na grafu závislosti pitting faktoru všech šarží v čase (Obrázek 14) lze pozorovat, že průběhy měření jednotlivých šarží se značně lišily a graf nevykazuje žádný jednotný trend. Po osmdesáté minutě je možné mluvit o zdánlivém ustálení (pseudoustálení), kdy již nedochází k výraznějším změnám. Řádově jsou si hodnoty podobné. Dle kapitoly 2.6.2 se hodnoty pitting faktoru vyšší jak 0,1 spojují s výskytem pittingu. Z tohoto grafu je tedy patrné, že se pitting vyskytuje u všech šarží, pouze u šarže C až od šedesáté minuty. Do této hodnoty se pitting faktor pohybuje do hodnoty 0,1, kdy se jedná o přechodnou oblast, kde nelze vyloučit výskyt lokalizované koroze.



Obrázek 14: Graf pitting faktoru všech šarží v čase

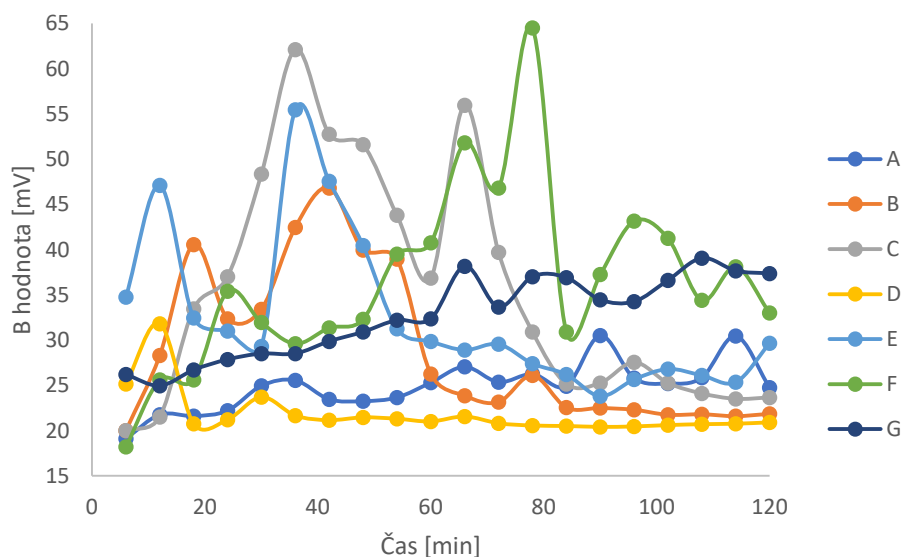
B hodnota, která je přijatelná pro výpočty rychlosti koroze, se pohybuje v rozmezí 25-30 mV (dle teorie). U šarže A (Obrázek 15) vychází zprůměrované B hodnoty 25 mV, což by odpovídalo zmíněnému rozmezí.



Obrázek 15: Graf B hodnot šarže A v čase s chybovými úsečkami

U většiny šarží se průběhy B hodnot od sebe značně lišily (viz Obrázek 16). Některé šarže měly B hodnoty téměř konstantní, jiné se stále vychylovaly a ustálení u nich nebylo pozorováno.

Téměř veškeré hodnoty se nacházely do 52 mV, z čehož lze tvrdit, že by mohla probíhat anodická polarizace nábojem a katodická polarizace ovlivněná difuzí (viz Tabulka 2).



Obrázek 16: Graf B hodnot všech šarží v čase

## 6 ZÁVĚR

Tato bakalářská práce byla zaměřena na měření elektrochemických charakterizací sedmi šarží jednoho typu oceli přístrojem SmartCET v porovnání s vizuální kontrolou povrchu mikroskopem.

Vizuálně bylo očekáváno, že čím menší počet a velikost budou mít póry na povrchu vzorku, tím bude nižší korozní rychlost (vyšší korozní odolnost) dané šarže oproti jiným šaržím. Nicméně důkazem k vyvrácení tohoto tvrzení je fakt, že např. odolnost šarže G, vizuálně se nacházející ve skupině 3 (nejnižší odolnost), byla po změření přístrojem SmartCET vyhodnocena jako třetí nejodolnější vůči korozi.

Jelikož vizuální kontrola je hodnocena subjektivně, není možno se na ni spolehnout při hodnocení odolnosti materiálu. Mimo to, že vizuální kontrola je spojena pouze s porozitou materiálu, je zde spousta dalších faktorů ovlivňující korozní chování (chemická povaha a složení materiálu, stav povrchu materiálu, chemické složení prostředí, teplota aj.).

Celková rychlost koroze byla vyhodnocena dle pořadí jednotlivých šarží v grafu od čtyřicáté druhé minuty (ať už jako konkrétní hodnota v tomto čase, nebo medián v intervalu 42-120 minut), od nejnižší po nejvyšší - B, E, G, D, A, F, C.

Pro stanovení pitting faktoru a B hodnot by bylo zvlášť vhodné použít vodivější elektrolyt, čímž by se mohly výrazně eliminovat chyby měření. Značné chybové úsečky prokázaly, že se nedá hovořit o vysoké spolehlivosti měření. Průběhy měření se neustálily, ani v nich nebyl nalezen žádný jednotný trend. Přesto bylo zjištěno, že u všech šarží se vyskytuje pitting (u šarže C až od šedesáté minuty). G je šarže s nejnižší hodnotou pitting faktoru, B je šarže s nejvyšší hodnotou. Z vyhodnocení B hodnot plyne, že by mohla probíhat anodická polarizace nábojem a katodická polarizace ovlivněná difuzí. Nejnižší B hodnotu má šarže D, nejvyšší B hodnotu má šarže G.

Všechny hodnoty šarží se při vyhodnocení jednotlivých elektrochemických charakterizací nacházely ve stejných řádech. Z toho lze vyvodit, že všechny vzorky si byly velmi podobné, což bylo očekávatelné, neboť se jednalo z chemického hlediska o stejný typ oceli.

Během realizace experimentů se objevil problém s vhodným uchycením vzorků, který byl odstraněn sestavením speciálního držáku, čímž bylo zajištěno pevné uchycení vzorků a také zjednodušení manipulace. Zhotovení držáku lze považovat za praktický výstup práce.

Výsledkem této bakalářské práce je konstatování, že vizuální kontrola materiálu mikroskopem je nedostačující pro hodnocení odolnosti materiálu. Světelnou mikroskopii skvěle nahradí přístroj SmartCET, který odolnost materiálu přesně vyhodnotí pomocí celkové rychlosti koroze (navíc umožní poskytnout další elektrochemické charakteristiky).

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VOJTĚCH, Dalibor. *Kovové materiály* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006 [cit. 2018-10-13]. ISBN 80-708-0600-1. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-600-1/pages-img/001.html](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-600-1/pages-img/001.html)
- [2] WASSERBAUER, Jaromír, Jakub TKACZ a Matěj BŘEZINA. *Praktikum z kovových materiálů: soubor návodů pro laboratorní cvičení ze zkušebních metod pro charakterizaci kovových materiálů - oceli, mosazi, hliníkových a jiných slitin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. ISBN 978-80-214-5463-7.
- [3] BRHLÍK, David. *Evropské normy pro značení ocelí*. Brno, 2009. Bakalářská práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Eva Novotná.
- [4] KALEDOVÁ, A. *Koroze a ochrana materiálů*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1996.
- [5] HADZIMA, Branislav a Tatiana LIPTÁKOVÁ. *Základy elektrochemickej korózie kovov*. Žilina: Žilinská univerzita v Žilině, 2008. ISBN 978-80-8070-876-4.
- [6] NOVÁK, P. Druhy koroze kovů. *Koroze a ochrana materiálu*. 2005, roč. 49, čís. 4, s. 75–82.
- [7] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II*. 2., opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002, 392 s. : il. ; 25 cm. ISBN 80-7204-248-3.
- [8] TKACZ, Jakub. *Korozní odolnost konstrukčních slitin hořčíku*. Brno, 2013, 222 s. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Jaromír Havlica.
- [9] JONES, Denny A. *Principles and prevention of corrosion*. University of Nevada. New York: Maxwell Macmillan International Pub. Group, c1991. Second Edition. ISBN 00-236-1215-0.
- [10] HRSTKA, Jan a Bohumil MÍŠEK. *Koroze a povrchová úprava kovů*. Brno: VUT, 1973, 208 s. : il., tabulky.
- [11] TULKA, Jaromír. *Povrchové úpravy materiálů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2005. ISBN 80-214-3062-1.

- [12] REVIE, R. Winston a Herbert Henry UHLIG. *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 4th Edition. New York: Wiley-Interscience, c2008. ISBN 978-0-471-73279-2.
- [13] LIPTÁKOVÁ, Tatiana a Ivan ŠESTINA. *Základy korózie a ochrany kovov v plynárenstve*. Žilina: Žilinská univerzita, 1997. ISBN 80-710-0433-2.
- [14] HADZIMA, Branislav. *Korozia zliatin Mg-Al-Zn*. Žilina, 2003. Dostupné také z: <http://katalog.utc.sk/ukzu/epubl/ddz-Hadzima-KoroziaZliatinMg-Al-Zn-low.pdf>. Disertační práce. Žilinská univerzita. Vedoucí práce Peter Palček.
- [15] *SmartCET Corrosion Data Logger CETW6000M: User's Manual*. Rev 3. Phoenix, Arizona, 2010.

## **8 SEZNAM ZKRATEK**

GCR	celková rychlost koroze (general corrosion rate)
PF	pitting faktor (pitting factor)
BV	B hodnota (B value)